

26 B 011-4 (16 B 64)
(26 B 131) (13 0 122)
(26 B 14)
(26 B 121)
(26 B 151)

特許公報

特許出願公告
昭39-24263
公告 昭39.10.29
(全6頁)

重合体の水性コロイド分散体の製造法

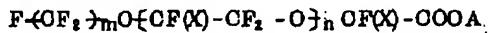
特願 昭37-32525
出願日 昭37.8.6
優先権主張 1961.8.7 (アメリカ国)
発明者 ウィリアム、エメット、ガリソン、ジュニア
アメリカ合衆国デラウエア州ウイルミントン、シャーウッドパーク、ベックスニフロード1210
出願人 イー、アイ、デュポン、デ、ニモアス、エンド、コンパニー
アメリカ合衆国デラウエア州ウイルミントン98、マーケットストリート1007
代表者 シー、マーシャル、ダン
代理人 弁理士 小田島平吉 外1名

発明の詳細な説明

本発明は重合体の水性コロイド分散体の製造、さらに詳しくは水性コロイド重合体分散体の製造の際の新規な分散剤の使用に関する。

本発明の主目的は重合体の水性コロイド分散体を生成させるためエチレン系不飽和单量体の重合の際使用するに適する分散剤を提供するにある。他の目的はエチレン系单量体の重合割合または重合度に不利な影響を与えずコロイド重合体粒子の生成および安定化を助け、かつ水性相へのエチレン系单量体の可溶化を助ける分散剤を提供するにある。他の目的は以下の記載で明らかとなろう。

本発明の目的は重合性の单量体状モノエチレン系不飽和化合物の重合を、水溶性重合開始剤およびイオン化性分散剤として一般式



(ただしXは弗素およびバーフルオロメチル基からなるクラスの一員であり、mは1~5(5を含む)の中の正の整数で、nは0~10の正の整数で、Aは水素および1価の塩の基からなるクラスの親水性基である)

を有する水溶性化合物を含有する水性媒体中で行うことにより達成される。

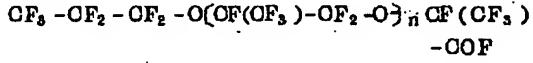
重合体の水性コロイド分散体を得るため、本明細書に規定するような分散剤と重合開始剤を含有する水性媒体中の单量体の重合は公知の一般的な方法に従つて行う。1~3000気圧の圧力および0~200℃またはそれ以上の温度を使用でき、好適範囲は10~100気圧の圧

力、50~130℃の温度である。重合開始剤は水溶性の遊離基生成開始剤、好適には水溶性のパーオキシ化合物で、これらは無機のもの例えば過硫酸塩、過硫酸塩、過炭酸塩、過酸化水素、または有機のもの例えばジコヒ酸パーオキシドでもよい。また水溶性のアゾ開始剤、例えばジナトリウム- α -アゾビス(アシアノバレート)または α -アゾジイソブチルアミジン塩酸塩も使用できる。開始剤は通常使用する重合性单量体の重さを基準にして0.001~5%の割合で使用する。

本発明において使用される分散剤はポリエーテル酸類および塩類であり、これらはテトラフルオロエチレンエポキシドまたはヘキサフルオロプロピレンエポキシドの重合、ついで加水分解により得ることができる。ヘキサフルオロプロピレンエポキシドはヘキサフルオロプロピレンと水性アルカリ性過酸水素との反応でつくられる。テトラフルオロエチレンエポキシドは分子状酸素、紫外線輻射線および臭素のようなハロゲンの痕跡を用いてテトラフルオロエチレンを酸化してつくられる。

テトラフルオロエチレンエポキシドまたはヘキサフルオロプロピレンエポキシドの重合はこのエポキシドを適当な遊離基生成触媒、例えば活性炭と接触させることにより行うことができる。特別の重合法は次の通りである。すなわち乾燥窒素雰囲気中で、500mlのステンレスのシリンダに、減圧中で400℃において12時間乾燥させた「ダルコ(Darco)」12×20活性炭28.6gを仕込み、そのシリンダを液体窒素の温度まで冷却し、そのシリンダ中へヘキサフルオロプロピレンエポキシド400gを仕込む。この反応混合物を自己発生圧力下に室温にならしめ、ここには3日間維持する。ついでこの反応混合物を適当な条件下に塔を通して蒸留する。

一般式



(ただし n は反復する $-OF(CF_3) - OF_2 - O-$ 単位の数を表わす)

を有し、かつ重合度($n+2$)が異なるポリエーテルの種々の留分を得る。

上記の方法を用いる特別の実施例において、二量体($n=0$)への転化は約12%、三量体($n=1$)は約5%、圧力Hg 0.12mmで285℃までの沸点の重合体($n=2-35$)へは約50%、圧力Hg 0.12mmで285℃以上の沸点の重合体($n>35$)へは約8%である。約25%の未反応のヘキサフルオロプロピレンエポキシドが回収される。テトラフルオロエチレンエポキシド

ドは実質的に同じ方法で重合して一般式



[ただし n は $-CF_2 - CF_2 - O -$ 基の数を表わし、 $n + 2$ は重合度である]

を有するポリエーテルを生成する。この生成物を蒸留して重合度の異なる各種の留分を単離することができる。

ポリエーテル酸のパーフルオロアルキル末端の変性はパーフルオロアルキル酸弗化物の存在下に重合を行うことにより達成される。こうして、この弗化ガルボニルが存在する結果としてヘキサフルオロプロビレンエポキシドの重合の際パーフルオロメチル末端基を生じ、パーフルオロアセチルフルオリドの存在はパーフルオロエチル基を生ずる。

次の実験法は重合触媒として弗化セシウムを用いるヘキサフルオロプロビレンエポキシドの重合においてこの変性を説明する。すなわち 320 ml のステンレス鋼製振盪機管内へ弗化セシウム 25 g、ジエチレングリコールジメチルエーテル 40 ml、弗化カルボニル 38 g、ヘキサフルオロプロビレンエポキシド 193 g を仕込む。この管を密閉し、50 °C に 6 時間加熱する。管の液体内容物を蒸留し、3,6-ジオキサ-2,4-ジ(トリフルオロメチル)ヘプタフルオロヘプタノイルフルオリド 20 g を単離する。ついでこの物質を水 10 ml で処理して加水分解し、弗化炭素基を分離し水をベンゼンと一緒に共沸蒸留させて乾燥する。この酸をエーテル溶液中でアンモニアで処理し、これをアンモニウム塩に変える。

前の記載に示すように、酸弗化物からの酸または塩の生成は酸の場合には加水分解により、塩の場合には塩基性化合物との同時または引続いての反応により、または塩基性化合物とポリエーテル酸弗化物の直接反応により容易に達成される。

本発明の方法において使用される分散剤はパーフルオロポリエーテル酸基および親水性基を包含する。上記のように、反復する 2 個のポリエーテル基の数は二量体の場合の 0 から約 10 までとなることができるが、好適には n は 1-5 である。特別の親水性基はそれがその化合物に全体として 100 °C において少くとも 0.1 % の水への溶解度を与えるならば限界的ではない。この溶解度は分散剤が水性重合系において満足できるようにはたらくのに必要である。この分散剤に対し本明細書で適用される「水溶性」という語は 100 °C において 0.1 % の水への最低溶解度をあらわす。遊離酸も使用できるけれども

その溶解度はかなり低い。この理由により、これらの酸を塩の形で使用するのが好ましい。ポリエーテル酸のこれらの塩には例えばアンモニウムおよびアルカリ金属(例えばナトリウム、カリウムまたはリチウム)塩が含まれ、好適には炭素原子 1-4 個の飽和アルキルアミンとこれらの酸の塩、すなわち置換アンモニウム塩も第 4 級アンモニウム塩基、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの塩と同様有利に使用することができる。単離した個々の酸の塩を使う必要はない。これとは反対に、出発のポリエーテルは一般に種々の重合度のポリエーテルの混合物として得られるから、混合物を使うのがより経済的である。

重合性エチレン系单量体の重合の際使用する分散剤の量は单量体自体ならびに重合条件に依る。一般に分散剤の濃度は水性媒体の 0.01-10 重量 %、好適には 0.5-0.3 % である。ハロゲン化エチレン類の重合の時には後者の範囲が特に適当である。

以下の実施例においてさらに詳細に本発明を説明する。この実施例においては別段断らない限り部は重量で表わす。

実施例 1 ~ 18

2 ガロンの攪拌された水平オートクレーブ中へバラフインツクス 200 g、鉄粉 0.0065 g、脱酸素した蒸留水 2500 ml および表に記載の量および種類の分散剤を仕込んだ。オートクレーブを排気し、テトラフルオロエチレンで加圧して 25 psig とし、70 °C に加熱した。ついで、蒸留し、脱酸素した水 750 ml 中のジコはく酸バーオキシド 1.623 g の溶液を加え、その系を攪拌し、85 °C に加熱した。テトラフルオロエチレンの圧力を 390-400 psig に増した。この系の最後の 3 つの実施例(すなわち 16-18)においては、液体ヘキサフルオロプロビレン 7.7 ml をテトラフルオロエチレンと共に反応帯へ噴射した。テトラフルオロエチレンの圧力を重合中連続的添加によりその水準に維持した。希望量のテトラフルオロエチレンが吸収されるまで重合を続行した。生成分散体の濃度(すなわち固体の %)、生成する全重合体、生成する凝固物、生成重合体の比重、空間時間収率を測定し、第 1 表に示す。比重は ASTM-D-1475-56T に従つて測定した。平均粒度は表に示すように光線透過および(または)超速心分離により測定した。

第 1 表

(3)

公報 - 24263

実施例	分散剤	分散剤の重さ(分)	空隙時間取率(%)	分散された固体(%)	生成重合体(%)	機械物の乾燥重量(%)	粒子の直径(ミクロン)	比重
1	CF ₃ OF ₂ OF ₂ -O-CF(CF ₃)OF ₂ OCF(CF ₃)COONH ₄ アンモニアム-3,6-ジオキサ-2,4-ジ(トリフリオロメチル)ウンドカフルオロノナノエート	4.9	34.7	35.0	171.0	痕跡	0.245	2.216
2	CF ₃ OF ₂ OF(CF ₃)OF ₂ OCF(CF ₃)COONH ₄ アンモニアム-3,6-ジオキサ-2,4-ジ(トリフルオロメチル)ノナフルオロオクタノエート	4.9	32.4	32.9	157.7	痕跡	0.208	2.207
3	CF ₃ -OCF(CF ₃)OF ₂ OCF(CF ₃)COONH ₄ アンモニアム-3,6-ジオキサ-2,4-ジ(トリフルオロメチル)ヘptaフルオロヘプタノエート	4.9	41.4	35.4	174.4	痕跡	0.224	2.208
4	OF ₃ OF ₂ CF ₂ OCF(CF ₃)COONH ₃ CH ₃	4.9	31.8	34.1	170.0	痕跡	0.275	—
5	CF ₃ OF ₂ OF ₂ OCF(CF ₃)OCF ₂ OCF(CF ₃)COONH ₂ (CH ₃) ₂	4.9	34.5	35.1	171.1	痕跡	0.262	2.222
6	OF ₃ OF ₂ OF ₂ OCF(CF ₃)OCF ₂ OCF(CF ₃)COONH(CH ₃) ₃	4.9	40.3	35.0	167.9	痕跡	0.299	0.300
7	CF ₃ OF ₂ CF ₂ OCF(CF ₃)OCF ₂ OCF(CF ₃)COON(CH ₃) ₄	4.9	33.6	33.0	165.0	痕跡	0.283	2.216
8	OF ₃ OF ₂ CF ₂ OCF(CF ₃)OCF ₂ OCF(CF ₃)COONH ₃ CH ₂ OH	4.9	33.3	35.1	171.1	痕跡	0.262	—
9	OF ₃ OF ₂ CF ₂ O-CF(CF ₃)OF ₂ OCF(CF ₃)COONa	4.9	40.0	35.0	173.0	痕跡	0.245	2.220
10	CF ₃ OF ₂ CF ₂ O(CF(CF ₃)CF ₂ O) ₂ CF(CF ₃)COONH ₄	4.9	25.5	33.9	159.7	痕跡	0.254	—
11	OF ₃ OF ₂ OF ₂ O-CF(CF ₃)CF ₂ O ₃ CF(CF ₃)COONH ₄	4.9	—	20.4	—	500	0.262	—
12	CF ₃ OF ₂ CF ₂ OCF(CF ₃)COOH	5.0	31.2	20.7	124.3	500	0.250	2.217
13	CF ₃ OF ₂ CF ₂ OCF(CF ₃)CF ₂ O-CF(CF ₃)COOH	4.9	42.3	33.7	161.0	50	0.263	0.280
14	CF ₃ OF ₂ CF ₂ O(CF(CF ₃)CF ₂ O) ₂ CF(CF ₃)COOH	8.0	36.8	28.3	125.2	29	0.272	2.206
15	CF ₃ OF ₂ OF ₂ O(CF(CF ₃)CF ₂ O) ₃ CF(CF ₃)COOH	8.0	41.7	20.2	114.3	417	0.288	2.210
16	CF ₃ OF ₂ O(CF(CF ₃)CF ₂ O) ₄ CF ₂ COONH ₄	1.8	24.3	34.4	173.3	113	0.176	2.220
17	CF ₃ OF ₂ O(CF(CF ₃)CF ₂ O) ₂ CF ₂ COONH ₄	2.5	29.0	34.0	164.5	痕跡	0.152	2.217
18	OF ₃ OF ₂ OF ₂ O(CF(CF ₃)CF ₂ O) ₂ COONH ₄	2.5	19.1	33.6	163.0	痕跡	0.152	2.218

実施例 19

320 ml のステンレス鋼製オートクレーブ中へ水 100 ml 、過硫酸カリウム 0.2 g 、アンモニウム -3,6-ジオキサ -2,4-ジ (トリフルオロメチル) ウンデカフルオロノナノエート 1.0 g およびバラフィンワックス 2.5 g を仕込む。このオートクレーブをドライアイスで冷却し、排気し、クロロトリフルオロエチレン 50 g を噴射する。オートクレーブを 40 ℃ に加熱し、16 時間攪拌する。ポリクロロトリフルオロエチレンの安定なコロイド分散体が得られる。

実施例 20

窒素雰囲気中に維持されたガラス容器中へ水 100 ml 、ステレン 25 g 、過硫酸カリウム 0.1 g およびアンモニウム -3,6-ジオキサ -2,4-ジ (トリフルオロメチル) ウンデカフルオロノナノエート 1.0 g を仕込む。この混合物を 60 ℃ の温度において 10 時間おだやかに攪拌する。水蒸気蒸留により未反応ステレンを除去する。ポリステレンの安定なコロイド分散体が得られる。

実施例 21

ガラス容器中へ窒素気下に水 100 ml 、アクリロニトリル 50 g 、過硫酸カリウム 0.1 g およびアンモニウム -3,6-ジオキサ -2,4-ジ (トリフルオロメチル) ウンデカフルオロノナノエート 1.0 g を仕込む。この容器を 45 ℃ の温度において 16 時間攪拌する。ポリアクリロニトリルの安定な水性分散体を得る。

実施例 22

320 ml のステンレス鋼製のオートクレーブ中へ水 100 ml 、過硫酸カリウム 0.05 g 、酢酸ビニル 45 g 、アンモニウム -3,6-ジオキサ -2,4-ジ (トリフルオロメチル) ウンデカフルオロノナノエート 1.0 g を仕込む。45 ℃ の温度においてこのオートクレーブを自己発生圧力下で 4 時間攪拌する。ポリ酢酸ビニルの安定な水性分散体が得られる。

実施例 23

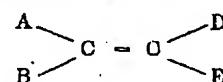
長さと直徑の比が約 1.5 で、水の容量約 80.7 部のかいで攪拌されるステンレス鋼製反応器を排気し、アンモニウム -3,6-ジオキサ -2,4-ジ (トリフルオロメチル) ウンデカフルオロノナノエート 0.1 重量分を含有する、無機物を除いた水 46 部を仕込みガスをバージする。脱ガスした仕込物を 120 ℃ に加熱し、ヘキサフルオロブロピレンで 390 psig に加圧し、過硫酸カリウムの水溶液の添加により過硫酸カリウムに関し 2.9×10^{-4} モルとする。反応器を攪拌し、ついでヘキサフルオロブロピレンとテトラフルオロエチレンの 75/25 の混合物でさらに加圧して 600 psig とし、その間追加的な過硫酸カリウムを射出し、添加 15 分後に未分解過硫酸塩の計算濃度を 7.85×10^{-5} ならしめる。遊離基の発生を溶液 1 ℥ 当り毎分約 2.6×10^{-5} モルに維持するのに

充分な過硫酸カリウムを連続的に添加する。600 psig の圧力を達成した後 100 分間、反応器内容物の 120 ℃ における攪拌および過硫酸カリウムの添加を続行する。この期間中、テトラフルオロエチレンの連続添加により圧力を一定に維持する。100 分の終りに、攪拌を中止し、反応器からガス抜きし、液体反応混合物を排出する。水中へコロイド状に分散されたテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロブロピレンの共重合体 7.3 部を得る。

前記の実施例は単に例示であり、本発明は広く重合体の水性分散体を得るために水性媒体中でのエチレン系不饱和单量体の重合において上記分散剤を使用することからなることが理解されよう。上記の重合、特にテトラフルオロエチレンの重合に関するものは従来の技術に記載の種々の特色を合体した。こうして、バラフィンワックスの使用は 1952 年 9 月 20 日登録の S. J. バンコフの米国特許第 2612484 号に記載され、鉄粉の使用は 1956 年 6 月 12 日登録の A. B. クロルの米国特許第 2750350 号に記載されている。

本発明は水性媒体中で重合できることを技術上立証されたエチレン系不饱和单量体の重合に広く適用できるけれども、普通の分散剤と反応する傾向のあるハロゲン化单量体の重合またはそのような分散剤により阻止される重合に特に有用である。

一般に、上記の分散剤を用いて重合させて重合体の水性分散体とされる单量体は末端が不饱和で、一般式



〔ただし A と B は水素またはハロゲン (弗素、塩素、臭素または糸素) であり、D と E は水素、ハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アリール、アラルキル、シアノ、カルボキシ、カルボアルコキシ、アシルオキシ、アルデヒド、ケトン、アミドおよびイミド、エーテル、バーハロエーテル基および類似物である。〕

を有する。このようにして、これらの单量体の特別な例は、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、弗化ビニル、酢酸ビニル、酪酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクロレイン、アクロレイン、メチルビニルケトン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ビニルビリジン、イタコン酸、フマル酸ジエチル、フマル酸ジメチルおよび類似物である。

上記のように、特に好適なクラスの单量体はハロゲン化单量体、特に一般式 $CF_2 = CFR$

〔ただし R は塩素、弗素、バーフルオロアルキル、バーフルオロアルコキシおよびこれらのハロゲン化单量体相互の共重合体である。〕

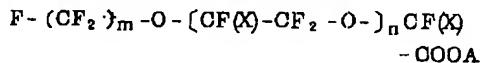
を有するものおよび上記の単量体である。

本発明の方法により得られる分散体、特にバーハロゲン化単量体の重合により得られる分散体は一般に他の非素化分散剤により得られる分散体とは特に粒子の大きさの点で異なる。こうして、従来の技術の重合体分散体は粒子の大きさが約0.2ミクロンで、より小さいが、本発明の方法により得られる分散体の粒子の大きさは一般に0.2ミクロン以上の粒子の大きさを有する。粒子の大きさのこの増加は分散体のある応用の際には極めて有利である。このようにして、分散体を表面に適用する場合「どろひびわれ(mud cracking)」を起すことなく、重合体のより厚い被覆を得ることができる。

本発明の水性分散体には多くの応用がある。このようにして、それらは繊維の紡糸の際、木材、金属、陶磁器、繊維および類似物の被覆の際、および強く可携性で共接着性の未支持フィルムの流し込みの際に使うことができる。これらの応用はすべて文献に記載されているから、さらに詳細な記述は不要と思う。

次に本発明の実施態様を列挙する。

1 重合体のコロイド分散体を得るため、水溶性重合開始剤を用いて水性媒体中で単量体状モノエチレン系不飽和化合物を重合させるに当り、一般式



〔ただしXは非素およびバーフルオロメチル基からなるクラスの一員であり、mは1-5(5を含む)の正の整数で、nは0-10(10を含む)の正の整数でAは水素および一価の塩の基からなるクラスから選択される親水性基である〕

を有し、100℃において少くとも0.1%の溶解度を有する化合物であるイオン化性分散剤の存在下に上記重合を行う工程。

2 分散剤の濃度は0.001-10%である1に記載の方法。

3 単量体はハロゲン化エチレンである1に記載の方法。

4 単量体はテトラフルオロエチレンである1に記載の方法。

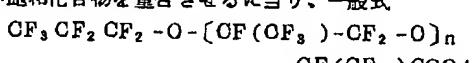
5 Aは水素である1に記載の方法。

6 Aはアンモニウム基である1に記載の方法。

7 Aはアルカリ金属である1に記載の方法。

8 Aは置換アンモニウム基である1に記載の方法。

9 重合体のコロイド分散体を得るため、水溶性重合開始剤を用いて、水性媒体中で単量体状モノエチレン系不飽和化合物を重合させるに当り、一般式



〔ただしnは0-3(3を含む)の正の整数、Aは水素と一価の塩の基からなるクラスから選択される親水

性基である〕

を有するイオン化性水溶性分散剤の存在下に重合を行う工程。

10 単量体はハロゲン化エチレンである9に記載の方法。

11 単量体はテトラフルオロエチレンである9に記載の方法。

12 単量体はテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロブリレンの組合せである9に記載の方法。

13 一価の塩の基はアルカリ金属、アンモニウムおよび置換アンモニウム基からなるクラスから選択される9に記載の方法。

14 分散剤はアンモニウム-3,6-ジオキサ-2,4-ジ(トリフルオロメチル)-ウンデカフルオロノナノエートである9に記載の方法。

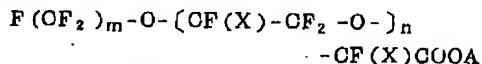
15 分散剤はアンモニウム-3,6-ジオキサ-2,4-ジ(トリフルオロメチル)-ノナフルオロオクタノエートである1に記載の方法。

16 分散剤はアンモニウム-3,6-ジオキサ-2,4-ジ(トリフルオロメチル)-ヘプタフルオロヘプタノエートである1に記載の方法。

17 分散剤はアンモニウム-3,6-ジオキサ-ウンデカフルオロオクタノエートである1に記載の方法。

18 分散剤はアンモニウム-3,6,9-トリオキサ-ベンタデカフルオロウンデカノエートである1に記載の方法。

19 一般式



〔ただしXは非素とバーフルオロメチル基からなるクラスの一員で、mは1-5(5を含む)の正の整数、nは0-10(10を含む)の正の整数、Aは水素と一価の塩の基からなるクラスから選択される親水性基である〕

を有し、100℃において少くとも0.1%の溶解度を有するイオン化性化合物を分散剤として含有する、モノエチレン系不飽和化合物の重合体の安定な水性分散体。

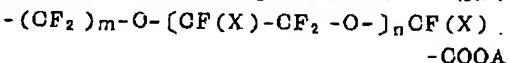
20 水性媒体の0.001-10重量%の濃度で分散剤を使用する19に記載の分散体。

21 Aはアンモニウム基である19に記載の分散体。

22 単量体はテトラフルオロエチレンである19に記載の分散体。

特許請求の範囲

1 水溶性重合開始剤を用いて水性媒体中で単量体状モノエチレン系不飽和化合物を重合させるに当り、一般式



〔ただしXは非素およびバーフルオロメチル基からなる

クラスの一員であり、 m は1-5(5を含む)の正の整数で、 n は0-10(10を含む)の正の整数で、Aは水素および一価の塩の基からなるクラスから選択される親水性基である]

を有し、100%において少くとも0.1%の溶解度を有する化合物であるイオン化性分散剤の存在下に上記重合を行うことを特徴とする重合体の水性コロイド分散体の製造法。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.